

## 明 細 書

アルキル置換基を有する芳香族化合物の酸化方法、芳香族アルデヒド化合物の製造方法並びに芳香族カルボン酸エステルの製造方法

## 技術分野

本発明は、アルキル置換基を有する芳香族化合物と酸素とを原料にして、アルキル置換基をアルデヒド基へと酸化する方法に関し、さらにこの酸化方法を用いて芳香族アルデヒド化合物や芳香族カルボン酸エステルを製造する方法に関するものである。

## 背景技術

芳香族アルデヒド化合物を製造する従来の方法、特にアルキル置換基を有する芳香族化合物を酸素により酸化して芳香族アルデヒドとする方法は、高収率・高選択率で製造することが困難であった。これは生成物であるアルデヒドが逐次酸化を受け易く、芳香族カルボン酸にまで酸化されることが主な原因と考えられる。従って、これまで、芳香族アルデヒド化合物は、芳香族カルボン酸製造時の副生成物として製造されるか、または、別の酸化方法もしくは別の原料からの別反応によって製造されていた。

例えば、ヒドロキシベンズアルデヒド類の従来製の法は、フェノールを原料として水酸化ナトリウム／メタノール溶液中でクロロホルムと作用させる Reimer-Tiemann 反応に基づく方法（例えば、米国特許第 3,365,500 号参照）や、塩素によりフェノールをヒドロキシベンジルジクロライドとし、さらに加水分解する方法（特公昭 47-49046 号参照）が一般的である。しかし、これらの方法は反応収率は高いものの、副生成物が多量生成したり、精製工程が煩雑となるなどの問題があった。

また、クレゾール類の直接酸素酸化によりヒドロキシベンズアルデヒド類を製造する方法として、例えば、銅とコバルトを含む触媒を用いる方法（Chemical Communication 2002、622 参照）や、金属酸化物触媒を用いて気相酸化する

方法（特開平1-100141号参照）などが提案されているが、工業的に実施するにはまだ十分な収率が得られていないというのが現状である。また多量の塩基（NaOH など）を用いてコバルト等の化合物を触媒とする酸素酸化法が提案されているが、工程上、副生塩が多量生成するという問題点を有している（米国特許第4, 453, 016号、Angew. Chem. Intern. Edit., 14、356（1975）2参照）。

一方で、芳香族カルボン酸エステルの製法としては、芳香族カルボン酸をアルコールと反応させてエステル化する方法が一般的である。例えば、ヒドロキシ安息香酸エステルの工業的製法は、フェノールをアルカリ存在下に二酸化炭素と反応させてヒドロキシ安息香酸のアルカリ塩とし（Kolbe-Schmitt 反応）、これを強酸によりフリーのヒドロキシ安息香酸とし、さらに、その後、アルコールとの反応によりエステル化するという、多段階の反応を経て製造されている。この製法は、多段階の反応工程を要することに加えて多量の副生塩が生成するという改良すべき課題を有する。

そこで本発明では、これらの従来技術の問題点を改良するために、アルキル置換基を有する芳香族化合物を原料として用いることとし、このアルキル置換基を酸素酸化するに当たり、効率よく酸化反応が遂行するような触媒、溶媒および最適反応条件を見出すことにより、芳香族アルデヒド化合物あるいは芳香族カルボン酸エステルを高収率・高選択率で得ることを目的とした。

#### 発明の開示

本発明は、Ag 及び／または Au が担体に担持された触媒の存在下に、アルキル置換基を有する芳香族化合物と酸素分子とを反応させて、アルキル置換基をアルデヒド基へと酸化することを特徴とするアルキル置換基を有する芳香族化合物の酸化方法に係るものである。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明は、Ag 及び／または Au が担体に担持された触媒の存在下に、アルキル置換基を有する芳香族化合物と酸素分子とを反応させて、アルキル置換基をアルデヒド

基へと酸化するところに、技術的特徴を有する。すなわち、前記したように、アルキル置換基は酸素酸化反応によりカルボキシル基まで酸化されやすいが、本発明の触媒を用いる酸化方法では、アルデヒド基迄の酸化でとどめることができるのである。従って、本発明のアルキル置換基を有する芳香族化合物の酸化方法は、言い換えれば、芳香族アルデヒド化合物を製造する方法であるとも言える。また後述するように、上記酸化反応の場に、反応溶媒かつ反応相手としての1級アルコールを存在させるだけで、芳香族アルデヒド化合物をさらに芳香族カルボン酸エステルとすることもできる。この発明法においてもその技術的特徴は、上記触媒によって芳香族化合物のアルキル置換基をアルデヒド基へと酸化するところにある。

なお、金 (Au) を含む触媒を用いる酸化反応として、アルコールを酸化してアルデヒドやケトンなどのカルボニル化合物を生成する反応が知られている。例えば、芳香族アルコール類を出発原料にして、酸素酸化にて芳香族アルデヒドを合成する方法が報告されている (Appl. Catal. A: General 211、251 (2001) 参照)。しかし、本発明では、芳香族アルコールを原料とするのではなくアルキル置換基を有する芳香族化合物を出発原料とすると共に、このアルキル置換基部分を酸化することにより芳香族アルデヒド化合物を製造するという点において、これらの酸化反応とは本質的に異なるものであり、汎用性に優れるものである。

以下、本発明を詳細に説明する。なお、以下の説明において、「収率」とは目的物の収率であり、転化率 (出発原料が異なる化合物 (反応生成物) に転化した%; 活性ともいう) に選択率 (反応生成物中の目的物の%) を乗じた値である。

### 1. 酸化反応触媒

本発明の酸化反応で用いられる触媒は、Ag 及び/または Au が担体に担持された触媒である。Ag 及び/または Au が担体に担持される形態については、特に限定されるものではなく、所望の触媒性能が発揮される限り使用可能である。Ag 及び/または Au は、金属粒子の形態で担体表面上に担持されていることが望ましい。担体に担持される上記金属の担持量は、担体に対して、0.01~30質量%、好ましくは、0.1~10質量%である。0.01質量%未満では触媒性能が十分発揮されないが、

30質量%より多く担持させても触媒活性の向上が認められず、コスト的に好ましくない。

より好ましい触媒は、Ag 及び／または Au と、8族元素のいずれか1種以上の元素とが担体に担持された触媒である。8族元素とは、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt であり、これらのいずれか1種以上の元素と Ag 及び／または Au とが担体に担持された触媒を用いることで、収率や転化率を一層高めることができる。Ag と Au とでは Au の方が触媒活性的に好ましく、8族元素の中では、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt が好ましく、Pd が最も好ましい。

Ag 及び／または Au と8族元素のいずれか1種以上の元素を併用する場合にも、金属粒子の形態で担体表面上に担持されていることが望ましい。この金属粒子は、Ag 及び／または Au からなる金属粒子と、8族元素のいずれか1種以上の元素からなる金属粒子が別々に担持されていてもよいが、Ag 及び／または Au と8族元素のいずれか1種以上の元素の両方が含まれている金属粒子が担持されていることがより望ましい。すなわち、Ag 及び／または Au と8族元素のいずれか1種以上の元素との合金または金属間化合物からなる金属粒子として担体上に担持されていることが、触媒性能上好ましく、全ての金属粒子中のこのような金属粒子の割合は多ければ多いほどよい。

金属粒子は、平均粒子径10nm以下の金属微粒子であることが望ましく、6nm以下の金属微粒子であることがさらに好ましい。平均粒子径の下限値は特に制限されないが、物理的安定性の見地より約1nm程度とすればよい。なお、金属微粒子の平均粒子径は、担体上の粒子を透過型電子顕微鏡（TEM）による観察により任意に選んだ300個以上の粒子のうち、大きい順に上から10%と小さい順に下から10%を除いた残り80%の粒子についての粒子径の算術平均値を示す。また、金属微粒子の粒子径分布の極大値は、1～10nmであることが好ましい。より好ましい極大値の上限は6nm、さらに好ましい上限は5nmである。粒子径の分布は狭い方が好ましく、上記300個以上の粒子の粒子径の標準偏差（Standard Deviation）が2以下、特に1.5以下であることが好ましい。

8族元素のいずれか1種以上の元素を、Ag 及び／または Au と、併用する場合においても、用いる金属元素の合計量として、担体に対して、0.01～30質量%、好ましくは、0.1～10質量%担持させるとよい。

触媒中の Ag 及び／または Au と8族元素のいずれか1種以上の元素との組成については、特に限定されないが、原子比で、Ag 及び／または Au を1としたとき、8族元素（2種以上の時はその合計）は0.01～100の範囲が好ましく、0.1～10の範囲がさらに好ましい。

本発明の触媒には、触媒性能に影響しない範囲で上記金属以外の他の元素が含まれていても構わない。例えば、周期律表5～7族の遷移元素、1B～5Bの典型元素、ランタノイド及びアクチノイド類などである。

本発明に用いられる触媒の担体は、上記金属を含む金属粒子を安定的に担持でき、かつ、使用条件下において物理的及び化学的耐久性に優れていて長期的な使用に耐える限り特に限定されるものではない。それら担体として、例えば、（1）シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシアなどの代表的な金属酸化物、（2）シリカーアルミナ、シリカーチタニア、シリカージルコニア、チタニア－ジルコニアなどの複合酸化物、（3）シリカ担体に種々の元素（例えば、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ランタノイド類またはアクチノイド類などから選ばれる1種以上の元素など）が担持されたシリカ系担体、（4）アルミナ担体に種々の元素（例えば、シリコン、チタン、ジルコニウム、ランタノイド類またはアクチノイド類などから選ばれる1種以上の元素など）が担持されたアルミナ系担体、（5）ZSM-5やMCM-41などの規則性細孔を有するゼオライト及びメソポーラスシリケート系担体、（6）活性炭、フラーレン、カーボンナノチューブ等の炭素材料、などを好適に使用することができる。

これら担体のうち、チタニア、ジルコニア、シリカーチタニア、シリカージルコニア、シリカ担体にチタン及び／またはジルコニアを担持したものなどが特に好ましく使用できる。

本発明の触媒には、本発明の効果を妨げない限り、他の成分が含まれていてもよい。

例えば、アルカリ金属 (Na、K 等)、アルカリ土類 (Mg、Ca、Ba 等)、希土類 (La、Ce 等) が含まれていてもよい。

触媒の一般的性状として、比表面積が大きく、機械的強度が高く、耐腐食性などの化学的耐久性に優れたものが好ましい。比表面積 (BET 法) は通常  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  以上、特に  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  以上であることがより好ましく、 $100 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$  程度のものが特に好ましい。比表面積が  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  未満では金属粒子を担持しにくく担持できても担持量が少ないか粒子径が大きくなり実用的には不適となり易い。

また、触媒自体の形状・大きさは限定的でなく、反応形態に応じて適宜設定すればよい。例えば、反応形態として触媒を固定床型式で用いる際には  $0.1 \sim 50 \text{ mm}$  程度の大きさの球状、円柱状、リング状などの形状のものが好適に使用され、また、触媒を流動床型式または懸濁床型式で用いる際には  $1 \sim 500 \mu\text{m}$  程度の大きさの球状または破碎状などの形状のものが好適に使用される。

触媒の調製方法については、本発明法に適した触媒が調製される限り特に限定されるものでない。Ag 及び/または Au (必要により 8 族元素のいずれか 1 種以上の元素も) を担体上に担持する方法についても、特に限定的でなく、公知の方法を適用できる。担持方法自体は、例えば共沈法、析出沈殿法、含浸法、気相蒸着法等の公知の方法を利用できる。これらの方法の内、共沈法、析出沈殿法などが好ましく、特に析出沈殿法が好ましい。

以下に、Ag 及び/または Au と 8 族元素のいずれか 1 種以上の元素とが、平均粒子径  $10 \text{ nm}$  以下の金属微粒子として担体に担持されている触媒を例としてあげ、この触媒の好適な調製方法について説明する。Ag または Au のみが担体に担持された触媒を調製する場合にも、以下の調製方法に準じて行えばよい。

Ag 及び/または Au と 8 族元素のいずれか 1 種以上の元素とを担体に担持する順序については、特に限定的ではなく、両者を同時に担持させてもよく (同時担持法)、或いは、いずれか一方を担持させた後、他方を担持させてもよい (交互担持法)。特に、両者を同時に担持させる方法が好ましい。

#### (1) 同時担持法

Ag 及び／または Au を含む水溶性化合物と 8 族元素のいずれか 1 種以上の元素を含む水溶性化合物とを溶解した水溶液に担体を添加して、該担体上に Ag 及び／または Au と 8 族元素のいずれか 1 種以上の元素を含む沈殿物を析出させた後、これらの析出物が付着した担体を取り出して焼成することによって目的とする触媒を得ることができる。必要に応じて乾燥や還元処理等の操作を行うこともできる。

Ag 及び／または Au を含む水溶性化合物については、水溶性であれば限定されない。例えば、Ag を含む化合物としては、硝酸銀  $\text{AgNO}_3$ 、シアン化銀  $\text{AgCN}$ 、酢酸銀  $\text{CH}_3\text{COOAg}$ 、乳酸銀  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOAg}$  等が例示できる。また、Au を含む化合物としては、テトラクロロ金酸  $\text{HAuCl}_4$ 、テトラクロロ金酸ナトリウム  $\text{NaAuCl}_4$ 、ジシアノ金酸カリウム  $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 、ジエチルアミン金三塩化物  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{AuCl}_3$ 、シアン化金  $\text{AuCN}$  等が例示できる。これらの化合物は、一種単独でまたは二種以上混合して用いることができる。

8 族元素を含む水溶性化合物については、水溶性であれば限定されず、例えば、硝酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物（塩化物、臭化物、沃化物）、カルボン酸塩（酢酸塩、蟻酸塩など）、アセチルアセトナート塩、アンミン錯体、ホスフィン錯体などが挙げられる。例えば、Pd の場合では、酸化パラジウム、塩化パラジウム、臭化パラジウム、硝酸パラジウム、酢酸パラジウム、ジクロロジアミンパラジウム、ジニトロジアミンパラジウム、テトラアンミンパラジウム塩化物、テトラアンミンパラジウム硝酸塩、テトラアンミンパラジウム水酸塩、パラジウムアセチルアセトナート、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）パラジウム等が例示できる。これらのうちで、硝酸塩、カルボン酸塩、アンミン錯体などがより好ましく、アンミン錯体が特に好ましく使用できる。

本発明の触媒を製造するには、まず、Ag または Au を含む化合物と 8 族元素を含む化合物を水に溶解して水溶液を調製する。これらの化合物を溶解する方法については、特に限定はなく、各化合物を同時に溶解させてもよく、あるいはいずれか一方を溶解させた後、他方を溶解させてもよい、この際の温度は、例えば、 $30 \sim 80^\circ\text{C}$ 程度とすればよい。

Ag または Au を含む化合物の使用量は、担体の種類や比表面積、形状、使用量等にもよるが、水溶液中の金化合物の濃度が  $0.001 \sim 10 \text{ mmol/L}$  程度の範囲内となる量が好ましい。上記の濃度範囲であれば、Ag 及び／または Au を含む沈殿物の析出量が充分となり、また、生成する沈殿物粒子の凝集を防止することができるために沈殿物を微粒子の状態で析出させることができる。従って、Ag 及び／または Au を含む沈殿物を担体上に担持させた後の水溶液中に残存する化合物の量を極めて少なくすることができる。

8 族元素を含む化合物の使用量についても、担体の種類や比表面積、形状、使用量等にもよるが、水溶液中の 8 族元素を含む化合物の濃度が  $0.01 \sim 10 \text{ mmol/L}$  程度の範囲内となる量が好ましい。上記の濃度範囲であれば、8 族元素を含む化合物の沈殿物の析出量が充分となり、また、8 族元素を含む化合物粒子の凝集を防止することができるために沈殿物を超微粒子の状態で析出させることができる。従って、8 族元素を含む化合物の沈殿物を担体上に担持させた後の水溶液中に残存する化合物の量を極めて少なくすることができる。

Ag 及び／または Au を含む化合物と 8 族元素を含む化合物を含有する水溶液の pH は、特に限定的ではないが、 $6 \sim 11$  程度の範囲とすることが好ましい。該水溶液の pH を上記範囲に調整するには、アルカリ性を呈する化合物を適宜添加すればよい。このような化合物としては、特に限定的ではないが、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等を用いることができる。これらの化合物は、固体のまま添加してもよく、あるいは、水に溶解して添加してもよい。

Ag 及び／または Au を含む化合物と 8 族元素を含む化合物を含有する水溶液には、該水溶液中に含まれる成分の分散性を向上させるために、界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤としては、例えば、長鎖アルキルスルホン酸及びその塩、長鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩、長鎖アルキルカルボン酸及びその塩、アリアルカルボン酸及びその塩等のアニオン性界面活性剤；長鎖アルキル 4 級アンモニウム塩等のカチオン性界面活性剤；ポリアルキレングリコール、ポリオキシエチレンノニルフ



エノール等のノニオン性界面活性剤；等が挙げられるが、特に限定されるものではない。これら界面活性剤は、一種類のみを用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。

上記例示の界面活性剤のうち、アニオン性界面活性剤及びノニオン性界面活性剤がより好ましく、アニオン性界面活性剤が特に好ましい。また、アニオン性界面活性剤のうち、炭素数が8以上の長鎖アルキルスルホン酸及びその塩、炭素数が8以上の長鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩、炭素数8以上の長鎖アルキルカルボン酸及びその塩、アリアルカルボン酸及びその塩等がより好ましい。界面活性剤の使用量は、該界面活性剤や金化合物、8族元素を含む化合物、担体の種類、組み合わせ等に応じて設定すればよく、特に限定されるものではないが、水溶液中の界面活性剤の濃度が0.1～10 mmol/Lの範囲内となる量がより好ましい。

その後、該水溶液中に担体を添加し、攪拌することによって、担体が水溶液中に分散されて懸濁し、該担体上にAg及び／またはAuを含む化合物と8族元素を含む化合物の沈殿物が析出する。この際の温度は30～80℃程度が好ましい。また、析出時間は、通常、10分～5時間程度である。

次いで、沈殿物が表面に付着した担体を、必要に応じて水洗した後、焼成することによって、目的とする触媒を得ることができる。焼成温度は、150～800℃程度、好ましくは300～800℃程度とすればよい。焼成方法は、特に限定されるものではなく、空気中で行ってもよく、窒素やヘリウムガス、アルゴンガス等の不活性ガス中に行ってもよい。また、加熱時間は、加熱温度に応じて設定すればよく、特に限定されるものではない。焼成することにより、Ag及び／またはAuと8族元素のいずれか1種以上の元素とが担体表面に強固に固定化される。

上記触媒に対しては、必要に応じて、さらに還元処理を行ってもよい。還元処理としては、(1) 水素、一酸化炭素、アルコール（例えば、メタノール）等の還元性ガスを含むガスを100～800℃程度、好ましくは150～600℃程度の温度下に接触させる方法、及び(2) ホルマリン、ヒドラジン、水素化ホウ素ナトリウム、ギ酸等の還元剤を用いて、水媒体中で0～100℃程度、好ましくは30～80℃程度

の温度下で還元処理を行い、その後、50～150℃程度の温度下に乾燥させる方法、の2種類の方法が好ましく利用できる。

## (2) 交互担持法

Ag 及び／または Au を含む化合物と 8 族元素を含む化合物の何れか一方とを担体上に析出させた後、乾燥及び／または焼成し、その後、他方の化合物を担体上に析出させて、焼成し、必要に応じて還元処理することによって、目的とする触媒を得ることができる。

Ag 及び／または Au を含む化合物を担体上に担持させる方法については、上記した同時担持法と同様の条件で析出沈殿法を適用することができる。

8 族元素を含む化合物を担体上に担持する方法については、特に限定的でなく、従来の方法に従って行うことができる。例えば、含浸法、イオン交換法、気相蒸着法等が挙げられる。このうち、含浸法が好適に使用できる。例えば、8 族元素を含む化合物を溶解した溶液に担体を添加した後、当該溶液から固形分を回収することによって、8 族元素を含む化合物を担体上に担持することができる。

8 族元素を含む化合物が溶解した溶液は、該化合物及びそれが溶解する溶媒を適宜組み合わせることにより調製できる。溶媒としては特に限定はないが、水、有機溶媒等を用いることができる。有機溶媒としては、例えばアルコール、ケトン、芳香族炭化水素、カルボン酸エステル、ニトリル等を挙げることができる。特に、水及びアルコール（特にメタノール及びエタノール）の少なくとも1種を用いることが好ましい。従って、8 族元素を含む化合物としては、水又はアルコールに溶解する化合物を用いることが好ましい。

溶液中の 8 族元素を含む化合物の濃度は、該化合物の種類、溶媒の種類等に応じて適宜決定できるが、通常は 0.01～10 mmol/L 程度とすればよい。

8 族元素を含む化合物が溶解した溶液から固形分を回収する方法は限定的ではないが、8 族元素を含む化合物が担体に担持されるようにすればよく、例えばエバポレーター等を用いて溶媒を留去することが好ましい。

上記した方法によって、担体上に Ag 及び／または Au を含む化合物及び 8 族元素

を含む化合物を順次担持させた後、焼成することによって、Ag 及び／または Au と 8 族元素とが金属粒子として担持された触媒を得ることができる。焼成条件については、上記した同時担持法と同様でよい。更に、その後、必要に応じて、上記した同時担持法と同様に還元処理を行うことが好ましい。

なお、Ag 及び／または Au を含む化合物と 8 族元素を含む化合物の何れか一方を担体上に析出させた後、他方の化合物を担体上に析出させる前に、担体を乾燥又は焼成するが、この場合の条件については、特に限定的ではなく、空气中で常温または 150℃程度以下の加熱下で乾燥する方法や、上記した焼成と同様の条件で焼成する方法等を適用できる。更に、必要に応じて、上記した還元処理を行ってもよい。

## 2. 酸化反応の出発原料

本発明では、上記触媒を用いて、アルキル置換基を有する芳香族化合物のアルキル置換基を酸素で酸化してアルデヒド基に転化することを特徴としている。この酸化反応を用いれば、芳香族化合物のアルキル置換基を酸素酸化することによって、芳香族アルデヒド化合物を従来になく高い収率及び選択率で製造することが可能となる。

出発原料となるアルキル置換基を有する芳香族化合物としては、アルキル基が直接芳香環に結合した芳香族化合物であれば何ら限定されない。本発明のアルキル置換基とは、炭素数 1～8 程度の直鎖及び分岐のアルキル基を意味する。本発明においてはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基等のアルキル基が好ましいものとして挙げられる。これらの中で特に好ましいのはメチル基である。また、芳香族化合物とは、芳香環を有する化合物であれば特に限定はなく、ベンゼン類、ナフタレン類、アントラセン類等の炭化水素からなる芳香環；フラン類、ピリジン類、ピコリン類、ピロール類、チオフェン類等の酸素、窒素またはイオウを含有する芳香環などを有する芳香族化合物を使用することができる。これら、芳香族化合物はアルキル基以外の種々の置換基を有していても構わない。

具体的には、例えば、(1) トルエン、キシレン類、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、メチルクメン類、プソイドクメン、メチルナフタレン類などのアルキル置換基のみを有する芳香族化合物、(2) クレゾール類やメチルナフトール類などの

アルキル置換基に加えて水酸基を有する芳香族化合物、(3) アニソール、メチルカテコール類、メチルベンゾキノン、メチルナフトール類、メチルナフトキノン類、ニトロトルエン類、メチルアニリン類などのアルキル置換基に加えて含酸素または含窒素置換基を有する芳香族化合物などを例示することができる。これらのうち(2)のアルキル置換基に加えて水酸基を有する芳香族化合物は、目的物の収率および選択率が高く、好適に用いることができる。すなわち、*o*-、*m*-及び *p*-クレゾールなどのクレゾール類、2-メチル-1-ナフトール、4-メチル-1-ナフトール、7-メチル-1-ナフトール、1-メチル-2-ナフトールなどのメチルナフトール類が好適に用いられる。特に、*o*-、*m*-及び *p*-クレゾールなどのクレゾール類を好適に用いることができる。これらアルキル置換基を有する芳香族化合物は、1種又は2種以上で用いることができる。

目的物である芳香族アルデヒド化合物の種類によって使用する原料の上記芳香族化合物を適宜選択すればよい。例えば、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒドなどの芳香族アルデヒドを製造する場合には、各々、トルエン、*o*-クレゾール、*p*-クレゾールなどのメチル置換基を有する芳香族化合物を原料に用いればよい。なお、本発明の製法によれば、芳香族ケトン化合物を合成することもでき、アセトフェノン、エチルフェニルケトン、ジフェニルケトンなどの芳香族ケトン製造する場合には、各々、エチルベンゼン、*n*-プロピルベンゼン、ジフェニルメタンなどの炭素数2以上のアルキル置換基を有する芳香族化合物を原料に用いればよい。

### 3. 酸化反応溶媒

本発明の酸素酸化反応は、反応の場としての有機溶媒中で行うことが好ましく、用い得る有機溶媒は、反応が性能良く起こる限り何ら限定されるものではないが、下記に示すように好ましい溶媒がある。

#### 3-1. 酸化反応の目的物が芳香族アルデヒド化合物の場合

目的物が芳香族アルデヒド化合物である場合には、非プロトン性かつ極性の有機溶媒を用いることが好ましい。これらの使用により、上記目的物の収率および選択率が

高まるからである。非プロトン性極性溶媒の具体例としては、(1) ジエチルエーテル、ジイソプルピルエーテル、メチルtertブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル類、(2) 1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン等の環状エーテル類、(3) アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、(4) 酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、イソブタン酸エチル、乳酸メチル、マレイン酸ジメチル等のエステル類、(5) ジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン含有炭化水素類、(6) ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等の含 S 及び含 N 化合物、などを好適に用いることができる。これらのうちで、(1) ~ (3) の各種エーテル類及びケトン類が好ましく用いられ、特に(2)の環状エーテル類がより好ましく使用できる。また、これら有機溶媒の使用量は、原料となる芳香族化合物に対するモル比で、1~100 程度の範囲が好適であり、2~50 程度の範囲がさらに好ましい。使用量が少ない場合には選択性が低くなるため望ましくなく、使用量が多いと生産性の低下や溶媒回収コストが増大するため望ましくない。

非プロトン性でない溶媒、例えば、酢酸やメタノールなどの極性はあるがプロトン性の溶媒の使用では、出発原料のアルキル置換基を有する芳香族化合物が、芳香族カルボン酸や芳香族カルボン酸エステルまで酸化されてしまうことにより、目的とする芳香族アルデヒド化合物の選択率が低くなる傾向がある。なお、後述するように、芳香族カルボン酸エステルを目的物とする場合は、この傾向を利用して、1級アルコールを溶媒かつ反応相手として使用する。

極性でない溶媒、例えば、シクロヘキササンやベンゼンなどの非プロトン性だが非極性の溶媒の使用では、上記と同様に、目的とする芳香族アルデヒド化合物の選択率が低いものとなるだけでなく、活性(転化率)自体も低いものとなる傾向がある。

芳香族アルデヒド化合物を目的物とする場合の酸化反応においては、上記触媒、アルキル置換基を有する芳香族化合物、反応の場を提供する有機溶媒、及び、酸素を必須成分とするが、これら以外に、反応性能や触媒寿命に対して悪影響を及ぼさない限

り、他のあらゆる物質を反応の際に同時に存在させることができる。反応の際とは、反応開始時から反応終了時までの任意の時点を指しており限定されるものではない。これら反応時に同時に存在させてもよい物質のうちで、反応性能に好ましい影響を与える物質として、水及びポリオールが挙げられる。水及び／またはポリオールを反応の際に上記必須成分と同時に存在させることにより、活性及び選択性の向上をもたらす場合がある。特に、アルキル置換基と水酸基とを有する芳香族化合物を出発原料として用いる場合には、酸化反応の副生物であるポリマー状重質分が生成することがあるが、水及び／またはポリオールを反応の場に存在させることで、上記ポリマー状重質分の生成が抑制されることにより、選択性の向上効果が顕著に現れる。

酸化反応においては水は反応生成物として生成するため、通常、反応系には一定量の存在が認められる。反応時における生成水を含めた水の存在量は、出発原料である芳香族化合物に対するモル比で、0.1～100程度の範囲が好適であり、1～50程度の範囲がより好適である。存在量が少ない場合には顕著な効果が現れず、存在量が多いと収率が低くなるため、ともに好ましくない。

ポリオールとは、具体的には水酸基を2個以上有するアルコールを示すが、その種類は特に限定されない。通常は、水酸基を2～6個程度有するポリオールが好ましく、水酸基2個のジオールまたは3個のトリオールがより好ましく、ジオールが特に好ましい。ジオールの具体例としては、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,2-シクロヘキサンジオールなどが挙げられる。これらジオールの反応時における存在量は、原料となる芳香族化合物に対するモル比で、0.001～1程度の範囲が好適であり、0.01～0.5程度の範囲がより好適である。存在量が少ない場合には顕著な効果が現れず、存在量が多いと収率が低くなるため、ともに好ましくない。

### 3-2. 酸化反応の目的物が芳香族カルボン酸エステルの場合

目的物が芳香族カルボン酸エステルの場合、反応の場としての有機溶媒として、芳香族アルデヒド化合物の反応相手となる1級アルコールを用いることが好ましい。

1級アルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-オクタノール等の炭素数1～10程度の脂肪族アルコール；エチレングリコール、1,4-ブタンジオール等の炭素数2～10程度のジオール；アリルアルコール、メタリルアルコール等の炭素数3～10程度の脂肪族不飽和アルコール；ベンジルアルコール等の芳香族アルコール等が挙げられる。好ましくは、炭素数1～10の脂肪族アルコール等が使用できる。これらアルコールは1種又は2種以上で用いることができる。

本発明の酸化反応によれば、まず、アルキル置換基の $\alpha$ -位が酸化されてアルデヒド基が生成し、このアルデヒド基を1級アルコールが攻撃することで対応するカルボン酸エステルが得られるので、カルボン酸エステル基が直接芳香環に結合した芳香族カルボン酸エステルとなる。すなわち、トルエン等のアルキルベンゼン類を原料とした場合には安息香酸エステルが、*o*-、*m*-、*p*-クレゾール等のアルキルフェノール類を原料にした場合にはヒドロキシ安息香酸類が、また、1-及び2-メチルナフタレン等のアルキルナフタレン等を原料にした場合には、ナフトエ酸エステルが、対応する芳香族カルボン酸エステルとしてそれぞれ生成する。

よって、目的とする芳香族カルボン酸エステルに応じて、出発原料である芳香族化合物と、さらに反応させる1級アルコールを適宜選択すればよい。例えば、安息香酸メチルを製造する場合には、芳香族化合物としてトルエン、1級アルコールとしてメタノールを用いればよい。サリチル酸メチルを製造する場合には、各々、*o*-クレゾール及びメタノールを用いればよい。*p*-ヒドロキシ安息香酸エチルを製造する場合には、各々、*p*-クレゾール及びエタノールを用いればよい。6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸 *n*-プロピルを製造する場合には、各々、6-メチル-2-ナフトール及び1-プロパノールを用いればよい。

芳香族化合物とアルコールとの反応割合は特に限定されないが、芳香族化合物／アルコールのモル比で1/0.1～1/200程度が好ましく、特に1/1～1/50の範囲がより好ましい。上記範囲であれば、より効率的に芳香族カルボン酸エステルを製造することができる。

目的物が芳香族アルデヒド化合物の場合は、反応性能に好ましい影響を与える物質

として、水及び／またはポリオールを用いることができたが、目的物が芳香族カルボン酸エステルの場合は、ポリオール、特にエチレングリコールや1, 2-プロピレングリコール（最も好ましくはエチレングリコール）が活性及び選択性の向上に非常に効果的であった。ポリオールの触媒に対する吸着平衡は、1級アルコールよりかなり有利になるため、出発原料の芳香族化合物のアルキル置換基がアルデヒド基に転化した後、触媒により活性化されたポリオールが1級アルコールよりも有利にこのアルデヒド基を攻撃してポリオールエステルが生成するが、1級アルコールの方が量的にポリオールよりも過剰にあるとエステル交換反応が起こるので、結局、1級アルコールのエステル化物が主たる反応生成物として得られるものと考えられる。なお、この場合においても前記と同様に、ポリマー状重質分の生成抑制効果も発揮されている。

ポリオールの反応時における存在量は、原料となる芳香族化合物に対するモル比で、0.001～1程度の範囲が好適であり、0.01～0.5程度の範囲がより好適である。存在量が少ない場合には顕著な効果が現れず、存在量が多いと収率が低くなるため、ともに好ましくない。また、ポリオールが1級アルコールであって、目的物に応じた1級アルコールではない（反応させたい1級アルコールではない）場合には、目的物の選択率が低下することがあるので、必要最低量の使用が好ましい。

上記ポリオール以外に反応時に同時に存在させてもよい物質のうちで、好ましく使用できるものとしては、各種溶媒が挙げられる。通常、本発明の実施においては、出発原料の芳香族化合物に比べて、1級アルコールを過剰に用いて1級アルコールを溶媒兼用として使用することが好ましいが、他の溶媒を1級アルコールに添加して混合溶媒とすることも可能である。

使用可能な溶媒の具体例としては、前記した非プロトン性極性溶媒が挙げられる他、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン等の炭化水素類；ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン等の芳香族化合物類が挙げられる。これらを溶媒として使用することにより触媒性能の向上が見られる場合がある。これらの溶媒の使用量は、出発原料である芳香族化合物に対するモル比で、0.5～20程度の範囲が好適である。添加量が少ない場合には顕著な効果が現れず好ましくないが、添加量が多いと添加効果が飽和してしま



うためコスト的に無駄である。なお、これらを溶媒として使用することにより触媒性能の向上が見られる場合がある。

#### 4. 酸化反応

本発明では、アルキル置換基を有する芳香族化合物と酸素との酸化反応を有機溶媒と触媒の存在下に行う。また、目的物が芳香族カルボン酸エステルの場合は、1級アルコールも反応に加わる。上記反応は、通常、気液固三層からなる状態で実施される。すなわち、酸素が気体として反応器に導入され、アルキル置換基を有する芳香族化合物、有機溶媒（目的物が芳香族カルボン酸エステルの場合は、主として1級アルコール）及び反応生成物が液相をなし、触媒が固体として使用される。酸素（酸素ガス）は、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス、二酸化炭素ガス等の不活性ガスで希釈されていてもよい。また、酸素は、空気等の酸素含有ガスを用いることもできる。上記反応の形態としては、連続式、回分式、半回分式等の何れであってもよく、特に限定されるものではない。触媒は、反応形態として回分式を採用する場合には、反応装置に原料とともに一括して仕込めばよい。また、反応形式として連続式を採用する場合には、反応装置に予め上記触媒を充填しておくか、あるいは反応装置に原料とともに触媒を連続的に仕込めばよい。触媒は、固定床、流動床、懸濁床等の何れの形態であってもよい。

上記触媒の使用量は、原料と溶媒等との組み合わせ、触媒の種類、反応条件等に応じて適宜決定すればよい。反応時間は特に限定されるものではなく、設定した条件により異なるが、通常は反応時間または滞留時間（反応器内滞留液量／液供給量）として0.5～20時間程度とすればよい。反応温度、反応圧力等の諸条件は、原料と溶媒との組合せ、触媒の種類に応じて適宜決定すればよい。反応温度は、通常0～300℃程度、好ましくは20～250℃程度、さらに好ましくは50～200℃程度とすればよい。この範囲内の温度に設定することにより、いっそう効率的に反応を進行させることができる。反応圧力は、減圧、常圧または加圧のいずれであってもよいが、通常は0～5MPa（ゲージ圧）、特に0～3MPaの範囲内が好適である。使用する触媒量は特に限定されるものではなく、設定した条件により異なるが、通常、出発原

料のアルキル置換基を有する芳香族化合物 1 に対して、質量で 0.001～2 の範囲、好ましくは 0.005～1 の範囲、より好ましくは 0.01～0.5 の範囲とすればよい。

上記の反応後は、反応系から触媒を分離した後、生成した目的物（芳香族アルデヒド化合物または芳香族カルボン酸エステル）を公知の分離精製手段を用いて回収すればよい。蒸留や晶析といった公知の精製法が通常用いられる。触媒の分離方法についても公知の方法に従えばよい。例えば、反応系が触媒（固形分）と反応生成物（液状成分）からなる場合は、ろ過、遠心分離、サイクロン等の公知の固液分離方法を用いて触媒と反応生成物を分離することができる。

#### 実施例

以下、実施例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

##### 〔触媒調製例 1〕 Au-Pd/Ti/SiO<sub>2</sub> の例

まず、市販のシリカ担体粉体（富士シリシア化学；「キャリアクト Q-6」）100g に、チタンイソプロポキシド（和光試薬）17.8g を溶解させた 2-プロパノール溶液 200ml を加えて、よく攪拌した後、加温下で溶媒を留去することにより、チタン化合物をシリカ担体に含浸・担持させた。その後、110℃で 10 時間乾燥し、600℃で 4 時間、空气中で焼成した。

次に、濃度 18mmol/L 塩化金酸水溶液 500ml を 65～70℃に保持しながら、1N 水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH10 に調節した。この水溶液に、テトラアミンパラジウム水酸塩  $[(\text{NH}_3)_4\text{Pd}(\text{OH})_2]$  水溶液（Pd 含有量 20g/L、徳力本店（株）製）25ml を加えた後、上記のチタン含有シリカ担体 20g を投入し、温度 65～70℃に保ちながら 1 時間攪拌を続けた。その後、静置して上澄液を除去して残った固体に、イオン交換水 400ml を加えて室温 5 分間攪拌した後、上澄液を除去するという洗浄操作を 3 回繰返した。ろ過により得られた固体を 110℃で 10 時間乾燥し、さらに空气中で 400℃、3 時間焼成することにより、チタン含有シリカ

担体に金及びパラジウムが担持された触媒 (Au-Pd/Ti/SiO<sub>2</sub>) を得た。該触媒における金及びパラジウムの担持量は蛍光X線分析から各々 7.8 質量%及び 2.5 質量%であった。また、透過型電子顕微鏡にて金属粒子径を観察したところ、担体上に金属種がほとんど全て 10 nm 以下の粒径で高分散しており、平均粒子径は明らかに 10 nm 以下であることがわかった。

〔触媒調製例 2〕 Au-Pt/Ti/SiO<sub>2</sub> の例

触媒調製例 1 において、テトラアンミンパラジウム水酸塩水溶液 25 ml の代わりに、テトラアンミン白金水酸塩 [(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pt(OH)<sub>2</sub>] 水溶液 (Pt 含有量 10 g/L、田中貴金属 (株) 製) 36 ml を用いた以外は、触媒調製例 1 と同様の操作を行い、チタン含有シリカ担体に金及び白金が担持された触媒 (Au-Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>) を得た。該触媒における金及び白金の担持量は蛍光X線分析から各々 8.0 質量%及び 1.7 質量%であった。また、透過型電子顕微鏡にて金属粒子径を観察したところ、担体上に金属種がほとんど全て 10 nm 以下の粒径で高分散しており、平均粒子径は明らかに 10 nm 以下であった。

〔触媒調製例 3〕 Au-Ir/Ti/SiO<sub>2</sub> の例

触媒調製例 1 において、テトラアンミンパラジウム水酸塩水溶液 25 ml の代わりに、テトラアンミンイリジウム硝酸塩 [(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Ir(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] 水溶液 (Ir 含有量 10 g/L、田中貴金属 (株) 製) 36 ml を用いた以外は、触媒調製例 1 と同様の操作を行い、チタン含有シリカ担体に金及びイリジウムが担持された触媒 (Au-Ir/Ti/SiO<sub>2</sub>) を得た。該触媒における金及びイリジウムの担持量は蛍光X線分析から各々 8.0 質量%及び 1.5 質量%であった。また、透過型電子顕微鏡にて金属粒子径を観察したところ、担体上に金属種がほとんど全て 10 nm 以下の粒径で高分散しており、平均粒子径は明らかに 10 nm 以下であった。

〔芳香族アルデヒド化合物の製造〕

実験例 1 (o-クレゾールを出発原料とするサリチルアルデヒドの製造)

100 ml の回転攪拌機付きのオートクレーブに、o-クレゾール 1.8 g、ジオキサン 12 g、水 3 g と、上記にて得られた金及びパラジウムが担持された触媒 (Au-

Pd/Ti/SiO<sub>2</sub>) 1.0 g を仕込み、攪拌下 100℃まで昇温した後、ゲージ圧で窒素を 0.3 MPa 及び酸素を 0.4 MPa を各々封入して酸化反応を開始した。酸素を逐次的に追加しながら全圧を 0.6～0.7 MPa に維持して、反応を同温度にて 3 時間行った。その後、冷却してオートクレーブを開封し、ろ過により触媒を分離した後、内容物の分析をガスクロマトグラフィーで行ったところ、原料 *o*-クレゾールの転化率は 67%、目的生成物のサリチルアルデヒドの選択率は 65%であった。

#### 実験例 2 (*o*-クレゾールを出発原料とするサリチルアルデヒドの製造)

反応時間を 3 時間から 2 時間とした以外は実験例 1 と同様の操作により反応を行った。反応後、反応生成物の分析を同様の操作により行ったところ、原料 *o*-クレゾールの転化率は 46%、目的生成物のサリチルアルデヒドの選択率は 75%であった。

#### 実験例 3 (*o*-クレゾールを出発原料とするサリチルアルデヒドの製造)

反応時間を 3 時間から 5 時間とした以外は実験例 1 と同様の操作により反応を行った。反応後、反応生成物の分析を同様の操作により行ったところ、原料 *o*-クレゾールの転化率は 88%、目的生成物のサリチルアルデヒドの選択率は 52%であった。

#### 実験例 4 (*o*-クレゾールを出発原料とするサリチルアルデヒドの製造)

エチレングリコール 0.2 g を添加し反応温度 90℃とした以外は実験例 1 と同様の操作により反応を行った。反応後、反応生成物の分析を同様の操作により行ったところ、原料 *o*-クレゾールの転化率は 72%、目的生成物のサリチルアルデヒドの選択率は 70%であった。

#### 実験例 5 (*o*-クレゾールを出発原料とするサリチルアルデヒドの製造)

ジオキサンを 24 g 及び水を 6 g とした以外は実験例 4 と同様の操作により反応を行った。反応後、反応生成物の分析を同様の操作により行ったところ、原料 *o*-クレゾールの転化率は 69%、目的生成物のサリチルアルデヒドの選択率は 78%であった。

#### 実験例 6 (*p*-クレゾールを出発原料とする *p*-ヒドロキシベンズアルデヒドの製造)

*o*-クレゾールを *p*-クレゾールに変更した以外は実験例 4 と同様の操作により反

応を行った。反応後、反応生成物の分析を同様の操作により行ったところ、原料 p-クレゾールの転化率は 71%、目的生成物の p-ヒドロキシベンズアルデヒドの選択率は 68%であった。

実験例 7 (トルエンを出発原料とするベンズアルデヒドの製造)

o-クレゾールをトルエンに変更した以外は実験例 4 と同様の操作により反応を行った。反応後、反応生成物の分析を同様の操作により行ったところ、原料トルエンの転化率は 43%、目的生成物のベンズアルデヒドの選択率は 22%であった。

実験例 8 (o-クレゾールを出発原料とするサリチルアルデヒドの製造)

溶媒をジオキサンからジエトキシエタン 12g に変更した以外は実験例 1 と同様の操作により反応を行った。反応後、反応生成物の分析を同様の操作により行ったところ、原料 o-クレゾールの転化率は 33%、目的生成物のサリチルアルデヒドの選択率は 89%であった。

実験例 9 (o-クレゾールを出発原料とするサリチルアルデヒドの製造)

溶媒をジオキサンからアセトン 12g に変更した以外は実験例 1 と同様の操作により反応を行った。反応後、反応生成物の分析を同様の操作により行ったところ、原料 o-クレゾールの転化率は 68%、目的生成物のサリチルアルデヒドの選択率は 52%であった。

実験例 10 (o-クレゾールを出発原料とするサリチルアルデヒドの製造)

溶媒をジオキサンからメタノール 12g に変更した以外は実験例 1 と同様の操作により反応を行った。反応後、反応生成物の分析を同様の操作により行ったところ、原料 o-クレゾールの転化率は 67%、目的生成物のサリチルアルデヒドの選択率は 39%であった。

実験例 11 (o-クレゾールを出発原料とするサリチルアルデヒドの製造)

触媒として、金及びパラジウムが担持された触媒 (Au-Pd/Ti/SiO<sub>2</sub>) の代わりに、触媒調製例 2 で得られた金及び白金が担持された触媒 (Au-Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>) を用いた以外は実験例 1 と同様の操作により反応を行った。反応後、反応生成物の分析を同様の操作により行ったところ、原料 o-クレゾールの転化率は 22%、目的生成物のサ

リチルアルデヒドの選択率は58%であった。

実験例12 (o-クレゾールを出発原料とするサリチルアルデヒドの製造)

触媒として、金及びパラジウムが担持された触媒 (Au-Pd/Ti/SiO<sub>2</sub>) の代わりに、触媒調製例3で得られた金及びイリジウムが担持された触媒 (Au-Ir/Ti/SiO<sub>2</sub>) を用いた以外は実験例1と同様の操作により反応を行った。反応後、反応生成物の分析を同様の操作により行ったところ、原料 o-クレゾールの転化率は7%、目的生成物のサリチルアルデヒドの選択率は42%であった。

実験例13 (o-クレゾールを出発原料とするサリチルアルデヒドの製造)

エチレングリコール0.2gの代わりに1,3-プロパンジオール0.2gを用いた以外は実験例5と同様の操作により反応を行った。反応後、反応生成物の分析を同様の操作により行ったところ、原料 o-クレゾールの転化率は71%、目的生成物のサリチルアルデヒドの選択率は74%であった。

[芳香族カルボン酸エステルの製造]

実験例14 (o-クレゾールを原料とするサリチル酸メチルの製造)

100mlの回転攪拌機付きオートクレーブに、o-クレゾール1.8g、メタノール12gと、上記にて得られた金及びパラジウムが担持された触媒 (Au-Pd/Ti/SiO<sub>2</sub>) 1.0gを仕込み、攪拌下100℃まで昇温した後、ゲージ圧で窒素を0.3MPa及び酸素を0.4MPaを各々封入して酸化反応を開始した。酸素を逐次的に追加しながら全圧を0.6~0.7MPaに維持して、反応を同温度にて3時間行った。その後、冷却してオートクレーブを開封し、ろ過により触媒を分離した後、反応生成物の分析をガスクロマトグラフィーで行ったところ、原料 o-クレゾールの転化率は67%、サリチルアルデヒドの選択率は39%、目的生成物のサリチル酸メチルの選択率は35%であった。

実験例15 (p-クレゾールを原料とするp-ヒドロキシ安息香酸メチルの製造)

o-クレゾールを p-クレゾールに変更した以外は、実験例14と同様の操作により反応を行った。反応後、反応生成物の分析を同様の操作により行ったところ、原料の p-クレゾールの転化率は67%、p-ヒドロキシベンズアルデヒドの選択率は1

9%、目的生成物の *p*-ヒドロキシ安息香酸メチルの選択率は65%であった。

#### 実験例16 (トルエンを原料とする安息香酸メチルの製造)

o-クレゾールをトルエンに変更した以外は、実験例14と同様の操作により反応を行った。反応後、反応生成物の分析を同様の操作により行ったところ、原料のトルエンの転化率は67%、ベンズアルデヒドの選択率は5%、目的生成物の安息香酸メチルの選択率は61%であった。

#### 実験例17 (o-クレゾールを原料とするサリチル酸メチルの製造)

エチレングリコール0.5gを仕込み原料に添加した以外は、実験例14と同様の操作により反応を行った。反応後、反応生成物の分析を同様の操作により行ったところ、原料 o-クレゾールの転化率は78%、サリチルアルデヒドの選択率は27%、目的生成物のサリチル酸メチルの選択率は54%であった。

#### 実験例18 (o-クレゾールを原料とするサリチル酸メチルの製造)

反応時間を3時間から5時間へと変更した以外は、実験例17と同様の操作により反応を行った。反応後、反応生成物の分析を同様の操作により行ったところ、原料 o-クレゾールの転化率は95%、サリチルアルデヒドの選択率は5%、目的生成物のサリチル酸メチルの選択率は79%であった。

#### 実験例19 (o-クレゾールを出発原料とするサリチル酸メチルの製造)

触媒として、金及びパラジウムが担持された触媒 (Au-Pd/Ti/SiO<sub>2</sub>) の代わりに、触媒調製例2で得られた金及び白金が担持された触媒 (Au-Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>) を用いた以外は実験例17と同様の操作により反応を行った。反応後、反応生成物の分析を同様の操作により行ったところ、原料 o-クレゾールの転化率は31%、サリチルアルデヒドの選択率は4%、目的生成物のサリチル酸メチルの選択率は51%であった。

#### 実験例20 (o-クレゾールを出発原料とするサリチル酸メチルの製造)

触媒として、金及びパラジウムが担持された触媒 (Au-Pd/Ti/SiO<sub>2</sub>) の代わりに、触媒調製例3で得られた金及びイリジウムが担持された触媒 (Au-Ir/Ti/SiO<sub>2</sub>) を用いた以外は実験例17と同様の操作により反応を行った。反応後、反応生成物の分析を同様の操作により行ったところ、原料 o-クレゾールの転化率は9%、サリチル

アルデヒドの選択率は5%、目的生成物のサリチル酸メチルの選択率は58%であった。

#### 実験例21 (o-クレゾールを出発原料とするサリチルアルデヒドの製造)

エチレングリコール0.5gの代わりに、グリセリン0.5g用いた以外は実験例18と同様の操作により反応を行った。反応後、反応生成物の分析を同様の操作により行ったところ、原料 o-クレゾールの転化率は92%、サリチルアルデヒドの選択率は5%、目的生成物のサリチル酸メチルの選択率は76%であった。

#### 産業上の利用可能性

本発明の酸化方法は、適度な酸化能を有する触媒を用いたことで、酸化反応によって芳香族カルボン酸になりやすいアルキル置換基を有する芳香族化合物を出発原料として用いた場合であっても、芳香族アルデヒド化合物、あるいはこの芳香族アルデヒド化合物を経て芳香族カルボン酸エステルを、高収率及び高選択率で得ることができる。

本発明法で得られる芳香族アルデヒド化合物は、従来技術で得られる芳香族アルデヒド化合物と同様の用途に使用することができる。例えば、ヒドロキシベンズアルデヒド類は各種医薬品の中間体や樹脂原料として有用である。

また、芳香族カルボン酸を経由せずに芳香族カルボン酸エステルを製造可能とする本発明は、特に蒸留による精製を組み合わせることにより高純度化が容易に行えるという利点に加わる。この芳香族カルボン酸エステルは、従来技術で得られる芳香族カルボン酸エステルと同様の用途に使用することができる。例えば、p-ヒドロキシ安息香酸エステル類は各種液晶性ポリマー用原料、化粧品、医農薬、食品添加物やそれらの中間体等として有用である。サリチル酸エステル類は香料等として有用である。特に蒸留精製により不純物の少ない製品が簡便に得られる本発明による芳香族カルボン酸エステルは、高純度が要求されるポリマー原料や医農薬用途として極めて有用である。



## 請 求 の 範 囲

1. Ag 及び／または Au が担体に担持された触媒の存在下に、アルキル置換基を有する芳香族化合物と酸素分子とを反応させて、アルキル置換基をアルデヒド基へと酸化することを特徴とするアルキル置換基を有する芳香族化合物の酸化方法。
2. 上記触媒には、さらに、8族元素のいずれか1種以上の元素が担持されている請求項1に記載の酸化方法。
3. 請求項1または2に記載の芳香族化合物の酸化方法により、アルキル置換基を有する芳香族化合物と酸素分子とを反応させて、芳香族アルデヒド化合物を製造する方法。
4. 請求項1または2に記載の芳香族化合物の酸化方法により、アルキル置換基を有する芳香族化合物と酸素分子とを反応させて芳香族アルデヒド化合物を得た後、さらにこの芳香族アルデヒド化合物に1級アルコールを反応させて、芳香族カルボン酸エステルを製造する方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014882

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C07C45/36, 47/54, 47/565, 67/39, 69/78, 69/84

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C07C45/36, 47/54, 47/565, 67/39, 69/78, 69/84

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X<br>Y    | US 3946067 A (National Distillers and chemical Corp.),<br>23 March, 1976 (23.03.76),<br>Full text<br>(Family: none) | 1-3<br>4              |
| X<br>Y    | US 4005049 A (Standard Oil Co.),<br>25 January, 1977 (25.01.77),<br>Full text<br>(Family: none)                     | 1-3<br>4              |
| Y         | JP 2001-162162 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.),<br>19 June, 2001 (19.06.01),<br>Full text<br>(Family: none)           | 4                     |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
25 October, 2004 (25.10.04)Date of mailing of the international search report  
16 November, 2004 (16.11.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014882

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | JP 50-12042 A (Teijin-Hercules Kabushiki Kaisha),<br>07 February, 1975 (07.02.75),<br>Full text<br>& DE 2425763 A & GB 1467903 A | 1-4                   |
| A         | JP 50-49246 A (Teijin-Hercules Kabushiki Kaisha),<br>07 February 1975 (07.02.75),<br>Full text<br>& DE 2425763 A & GB 1467903 A  | 1-4                   |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C07C45/36, 47/54, 47/565, 67/39, 69/78, 69/84

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C07C45/36, 47/54, 47/565, 67/39, 69/78, 69/84

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)  
REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| X<br>Y          | US 3946067 A (National Distillers and chemical Corporation) 1976. 03. 23 全文 (ファミリーなし) | 1-3<br>4         |
| X<br>Y          | US 4005049 A (Standard Oil Company) 1977. 01. 25 全文 (ファミリーなし)                         | 1-3<br>4         |
| Y               | JP 2001-162162 A (株式会社日本触媒) 2001. 06. 19 全文 (ファミリーなし)                                 | 4                |

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 10. 2004

国際調査報告の発送日

16.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉住 和之

4H 9165

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

| C (続き). . . 関連すると認められる文献 |   |                  |
|--------------------------|---|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*          | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| A                        | JP 50-12042 A (帝人ハーキュレス株式会社) 197<br>5.02.07 全文 & DE 2425763 A & GB<br>1467903 A | 1-4              |
| A                        | JP 50-49246 A (帝人ハーキュレス株式会社) 197<br>5.02.07 全文 & DE 2425763 A & GB<br>1467903 A | 1-4              |